

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234786

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.CI.

C07H 15/04  
A23L 1/236

(21)Application number : 05-043377

(71)Applicant : TOWA KASEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.02.1993

(72)Inventor : OMORI SHINYA  
MIYAKE HIROKI  
TAKEMURA MOTOHIRO  
KATO KAZUAKI

## (54) CONTINUOUS PRODUCTION PROCESS FOR MALTITOL SLURRY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a maltitol slurry which can be used as seed crystal by effecting continuous introduction of an aqueous maltitol solution of a specific concentration and purity into the vessel under stirring with increased efficiency, improved reproducibility and operability.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution of 88% purity maltitol (on the solid basis) in 92 to 98wt.% concentration is continuously introduced into the vessel at an introduction rate (a ratio of a volume of the aqueous maltitol solution introduced per one hour to an available volume of the vessel) of 0.4 to 8.0 space velocity and stirred at a circumferential speed of more than 100 meters/min at 90 to 120° C to give the objective slurry.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6-234786

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 23 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C07H 15/04	D			
A23L 1/236	B 2121-4B			

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平 5-43377	(71) 出願人	000223090 東和化成工業株式会社 東京都中央区八重洲 2 丁目 8 番 7 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 2 月 9 日	(72) 発明者	大森 紳也 神奈川県茅ヶ崎市中海岸 4-1-18-3 04
		(72) 発明者	三宅 広樹 静岡県富士市富士見台 2-10
		(72) 発明者	竹村 元宏 埼玉県北本市下石戸下 615-8
		(72) 発明者	加藤 和昭 埼玉県北葛飾郡吉川町中曾根 477
		(74) 代理人	弁理士 太田 恵一

(54) 【発明の名称】マルチトールスラリーの連続的製造方法

(57) 【要約】

【構成】濃度 9.2 ~ 9.8 重量%、固形物中のマルチトール純度が 8.8 重量% 以上のマルチトール水溶液を、導入速度  $S V = 0.4 \sim 8.0$  で連続的に容器内に導入し、温度 9.0 ~ 12.0 °C、周速度 100 m/分以上で攪拌することによりマルチトールスラリーを生成させる。

【効果】従来のように、長い工程を経由してやっと得られた無水結晶マルチトール又はそれを含有する含蜜結晶の粉末の一部を再度結晶化工程に戻すことなく、極めて短時間のうちに、且つ、再現性よく、しかも連続的に、必要な時に必要な数のマルチトール結晶を発生させることができになり、これによって形成されるマルチトールスラリーを連続的に得ることが可能になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 濃度92～98重量%、固形物中のマルチトール純度が88重量%以上のマルチトール水溶液を連続的に容器内に導入し、攪拌することによりマルチトールスラリーを生成させることを特徴とするマルチトールスラリーの連続的製造方法。

【請求項2】 マルチトール水溶液の導入速度がSV(容器の有効容積に対する1時間あたりに導入するマルチトール水溶液の体積の比率を示す)=0.4～8.0であり、攪拌時の温度が90～120℃である請求項1記載のマルチトールスラリーの連続的製造方法。

【請求項3】 マルチトール水溶液が濃度94～98重量%、固形物中のマルチトール純度が90重量%以上、マルチトールの導入速度がSV=0.5～6.0、温度が95～115℃、攪拌の効率が周速度100m/分以上である請求項1記載のマルチトールスラリーの連続的製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

【0002】本発明は、マルチトールスラリーの連続的製造方法に関する。

## 【0003】

## 【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

【0004】無水マルチトール結晶及びそれを含有した含蜜結晶は、三宅等によって1981年に初めて存在が確認され、その理化学的性質は特公昭63-2439号に詳しく述べられている。

【0005】また、無水マルチトール結晶及びそれを含有した含蜜結晶の一般的な製造方法も既に知られており、特公昭63-2439号及び特公平2-11599号に各種の製造方法が紹介されているが、現在の工程では、マルチトール水溶液に外部から種結晶を添加して結晶化した後、全体を固化する方法、あるいは分蜜する方法の二種類が採用されている。

【0006】高度に経済的効率を追及された現在の製造工程では、短時間に結晶化工程を終了させることが要求されるが、マルチトールの結晶成長速度が遅いので、結晶化時間を短縮するためには種結晶の使用量を多くする必要に迫られている。

【0007】しかし、その結果、一度結晶化工程を終えた後、分蜜又は固化、乾燥、粉碎、分級等の長い工程を経由してやっと得られた無水結晶マルチトール又はそれを含有する含蜜結晶の粉末の一部を再度結晶化工程に戻すことになるので、生産効率の点からは極めて大きな損失になっている。

【0008】この課題を解決するには、濃縮されたマルチトール水溶液中に必要な時に必要な数の種結晶を発生させることが考えられるが、マルチトールは他の糖アルコールに較べて過飽和状態を形成し易く、僅かな成分組

成の差異等によって結晶性が大きく左右されることから、種結晶を再現性良く発生させることは困難とされていた。

【0009】因に、種結晶の発生について従来紹介されているのも特公昭63-2439号のような、純度98.5%の高純度マルチトールを濃度75%に濃縮し、軟質ガラス容器に入れて30～5℃に約6ヶ月保ち、内壁に結晶を生じた例や、特公平2-11599号のような、純度90.5%、濃度90%としたマルチトール水溶液を75℃の温度に4時間保持した後自発核形成し、結晶化を開始した例、つまり、偶然マルチトールの種結晶が生成した例や、回分式でしかも4時間もかけてマルチトールの種結晶を発生させた例が知られているだけで、外部から種結晶を加えることなく、連続的にマルチトールの種結晶を発生させ、マルチトールのスラリー又はマスキットを形成させる技術はこれまで紹介されていない。

【0010】このような事情から、マルチトール水溶液に外部から種結晶を加えることなく、連続的にマルチトールの種結晶を発生させ、マルチトールのスラリー又はマスキットを形成させて、無水結晶マルチトール又はそれを含有した含蜜結晶を効率良く製造できる技術が要望されていたのである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

【0012】本発明者等は、前記課題の解決に向けて、各種組成のマルチトール水溶液の性質を詳細に研究した結果、特定の純度で、特定の濃度範囲を有するマルチトール水溶液を連続的に容器に導入し、強く攪拌することにより数分から数時間と云う極めて短い時間に、且つ連続的に無水結晶マルチトールの核を発生させることに成功し、更に、その核の生成量を調節することに成功して本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、第一の本発明は、濃度92～98重量%、固形物中のマルチトール純度が88重量%以上のマルチトール水溶液を連続的に容器内に導入し、攪拌することによりマルチトールスラリーを生成させることを特徴とするマルチトールスラリーの連続的製造方法である。

【0014】また、第二の本発明は、マルチトール水溶液の導入速度がSV(容器の有効容積に対する1時間あたりに導入するマルチトール水溶液の体積の比率を示す)=0.4～8.0であり、攪拌時の温度が90～120℃である前記第一に記載のマルチトールスラリーの連続的製造方法である。

【0015】また、第三の本発明は、マルチトール水溶液が濃度94～98重量%、固形物中のマルチトール純度が90重量%以上、マルチトールの導入速度がSV=0.5～6.0、温度が95～115℃、攪拌の効率が周速度100m/分以上である前記第一に記載のマルチ

トールスラリーの連続的製造方法である。

【0016】本発明に用いるマルチトール水溶液は、本発明の実施条件下でマルチトールの種結晶を発生する能力を有するものであればよく、その製造方法については特に問われないが、マルチトール水溶液の好ましい固形分濃度は92～98重量%、更に好ましくは94～98重量%である。

【0017】濃度がこの範囲を外れた場合、例えば、濃度が92重量%未満の場合には、マルチトールの結晶が発生しないかまたは発生する結晶の数が少ないことが多いので好ましくなく、98重量%を超えた場合には、マルチトールの微細な結晶が数多く発生し過ぎることが多く、そのためにスラリーの粘度が異常に高くなり、スラリーの取り扱いが困難になることがあるので好ましくない。

【0018】また、本発明に用いるマルチトール水溶液の好ましいマルチトール純度は、88重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である。

【0019】マルチトール純度が88重量%に満たない場合には、マルチトールの結晶が発生するまでに長い時間を要することがあると云う理由や、マルチトールの結晶が発生しないかまたは発生するマルチトール結晶の数が少ないと云う理由で、本発明に採用することが困難である。

【0020】更に、本発明に採用するマルチトール水溶液の純度と濃度が前記の範囲に入っているれば、その他に含まれる糖の組成に格別の制約は無いが、マルチトール水溶液の糖組成の中で、マルトトリートールやマルトテトライトールが少ないほうが、マルチトール結晶の発生が容易な場合が多い。

【0021】本発明を実施する際の温度は、90～120℃とすることが好ましく、95～115℃とすることが更に好ましいが、この範囲を外れた場合、例えば、90℃未満の場合には、マルチトール結晶を発生させるための攪拌の際に、マルチトール水溶液や形成初期のスラリーの粘度が高くなり、攪拌するために大きな力が必要になることが多いことや、発生するマルチトール結晶の数が多くなり過ぎることがあるので好ましくなく、一方、温度が120℃を超えて実施された場合にも、マルチトール結晶の発生数が少ないと云う理由から好ましくない。

【0022】本発明を実施するうえで、容器内へのマルチトール水溶液の好ましい導入速度は、SV=0.4～8.0であり、これと同時に、導入速度に相当する重量のマルチトールスラリーが連続的に容器外に排出されるが、更に好ましい導入速度は、SV=0.5～6.0である。

【0023】この導入速度がSV=0.4未満の場合には、マルチトール結晶が発生することにより既に形成さ

れたマルチトールスラリーを必要以上に容器内で攪拌、滞留させることになるので、製造効率の点から好ましくなく、SV=8.0を超えて実施された場合には、形成されたマルチトールスラリーの性質、品質が安定しないうちに容器外に排出されることになり、排出された後のマルチトールスラリーの性質、品質が刻々と変化することが多いので、このものを用いる後工程の条件が一定にならず、品質の管理が困難になることが多く、好ましくない。

10 【0024】本発明において、マルチトールの種結晶を発生させる具体的な方法は、容器中に導入したマルチトール水溶液を強く攪拌して系に刺激を与えることであるが、その攪拌の強さは、容器の大きさによって選択する必要があり、周速度で表した場合に、有利に採用できるのは、100m/分以上である。

【0025】攪拌の強さが100m/分未満の場合には、マルチトール結晶が発生するまでに長い時間を要したり、必要な数のマルチトール結晶が発生しなかったりすることが多いので、好ましくない。

20 【0026】このようにして得られたマルチトール結晶はマルチトールスラリーの状態を形成するが、このスラリーは、従来のマルチトールを結晶化する工程の途中に、種結晶として添加することにより、従来の粉末状の種結晶に代えることが可能であり、極めて有効に使用することができる。

【0027】本発明の実施により得られたマルチトールスラリーを、公知の回分式または連続式のマルチトール結晶化工程で添加した後は、結晶を成長させ、分蜜して無水結晶マルチトールを得ることもできるし、全体を

30 ブロック状に固化して無水結晶マルチトールを含有する含蜜結晶とすることも自由である。

【0028】更に、本発明の実施により得られたマルチトールスラリーは、そのまま混練または冷却固化して含蜜結晶とすることも、必要に応じてマルチトール水溶液を添加して過飽和度を調節し、結晶を成長させて分蜜させることも可能である。

40 【0029】以上に述べたように、本発明を実施することによって、従来工程のように、長い工程を経由してやっと得られた無水結晶マルチトール又はそれを含有する含蜜結晶の粉末の一部を再度結晶化工程に戻すこと無く、極めて短時間のうちに、且つ、再現性よく、しかも連続的に、必要な時に必要な数のマルチトール結晶を発生させることができになり、これによって形成されるマルチトールスラリーを連続的に得ることが可能になる。

【0030】

【実施例】

【0031】以下に実施例を挙げて本発明の内容を更に具体的に説明するが、例中の%は特に断らない限り重量%を表すものとする。

50 【0032】また、本発明の技術的範囲は、以下の例に

よって制限されるものではない。

【0033】 [実施例-1]

【0034】 内径30cm、20リットル容（有効容積10リットル）のジャケット付円筒型ステンレス製容器に、濃度96.1%のマルチトール水溶液（マルチトール純度95.3%）10リットルを入れ、長さ12cm、幅2.1cmのパドル型攪拌翼を用いて毎分300回転（周速度=113m/分）の速さで攪拌し、温度を105℃に保って、容器内の液量が増減しないように、前記と同じマルチトール水溶液を、毎時40リットル（SV=4.0）の速さで容器内の上部から連続的に導入しつつ、導入量に相当する量を容器下部から連続的に排出した。操作開始後、約2分後に、マルチトール水溶液は白濁し、マルチトール結晶の発生が確認され、30分後、1時間後、2時間後にそれぞれ排出されたマルチトールスラリーをろ過して調べたところ、何れもマルチトール結晶を約30重量%含有するマルチトールスラリーであり、マルチトールの結晶化用種結晶として適した品質を有していた。

【0035】 [実施例-2]

【0036】 マルチトール水溶液の濃度を97.3%、マルチトール純度を92.1%とした他は実施例-1と同様にしてマルチトールスラリーを調製した。操作開始後、約2分後に、マルチトール水溶液は白濁し、マルチトール結晶の発生が確認され、30分後、1時間後、2時間後にそれぞれ排出されたマルチトールスラリーを調べたところ、何れもマルチトール結晶を約28重量%含有するマルチトールスラリーであり、マルチトールの結晶化用種結晶として適した品質を有していた。

【0037】 [実施例-3]

【0038】 マルチトール水溶液の濃度を94.6%、マルチトール純度を98.2%とし、温度を115℃とした他は実施例-1と同様にしてマルチトールスラリーを調製した。操作開始後、約1分後に、マルチトール水溶液は白濁し、マルチトール結晶の発生が確認され、30分後、1時間後、2時間後にそれぞれ排出されたマルチトールスラリーを調べたところ、何れもマルチトール結晶を約35重量%含有するマルチトールスラリーであり、マルチトールの結晶化用種結晶として適した品質を有していた。

【0039】 [実施例-4]

【0040】 マルチトール水溶液の濃度を95.4%、マルチトール水溶液の導入速度をSV=1.0とし、温度を115℃とした他は実施例-1と同様にしてマルチトールスラリーを調製した。操作開始後、約2分後に、マルチトール水溶液は白濁し、マルチトール結晶の発生が確認され、30分後、1時間後、2時間後にそれぞれ排出されたマルチトールスラリーを調べたところ、何れもマルチトール結晶を約25重量%含有するマルチトールスラリーであり、マルチトールの結晶化用種結晶とし

て適した品質を有していた。

【0041】 [実施例-5]

【0042】 マルチトール水溶液の濃度を95.7%、攪拌速度を毎分525回転（周速度=198m/分）の速さで攪拌し、マルチトール水溶液の導入速度をSV=6.0とした他は実施例-1と同様にしてマルチトールスラリーを調製した。操作開始後、約1分後に、マルチトール水溶液は白濁し、マルチトール結晶の発生が確認され、30分後、1時間後、2時間後にそれぞれ排出されたマルチトールスラリーを調べたところ、何れもマルチトール結晶を約35重量%含有するマルチトールスラリーであり、マルチトールの結晶化用種結晶として適した品質を有していた。

【0043】 [実施例-6]

【0044】 内径30cm、20リットル容（有効容積15リットル）のジャケット付円筒型ステンレス製容器に、濃度95.9%のマルチトール水溶液（マルチトール純度94.8%、ソルビトール1.6%、DP≥3の糖アルコール3.6%）を15リットル入れ、長さ12cm、幅2.1cmのパドル型攪拌翼を用いて毎分300回転（周速度=113m/分）の速さで攪拌し、温度を110℃に保って、容器内の液量が増減しないよう、前記と同じマルチトール水溶液を毎時22リットル（SV=約1.5）の速さで容器内の上部から連続的に導入しつつ、導入量に相当する量を容器下部から連続的に排出した。操作開始後、約2分後に、マルチトール水溶液は白濁し、マルチトール結晶の発生が確認され、30分後、1時間後、2時間後にそれぞれ排出されたマルチトールスラリーをろ過して調べたところ、何れもマルチトール結晶を約30重量%含有するマルチトールスラリーであり、マルチトールの結晶化用種結晶として適した品質を有していた。

【0045】 [実験例-1]

【0046】 (1) 実施例-6のスラリー調製容器の排出口と食品用二軸回転スクリュ式エクストルーダー【(株)日本製鋼所製、TEX38FSS-20AW-V】の第1ゾーンの入口とを接続して、実施例-6で得られた、マルチトールスラリーを、エクストルーダーの第1ゾーンに連続的に供給し、シリンドー温度を60℃に調節して毎分35回転で混練しながら、マルチトールマグマを形成させ、第2ゾーンに輸送した。  
 (2) エクストルーダーの第2ゾーンのシリンドー温度が60℃になるように調節し、混練しながらマルチトールマグマを第3ゾーンに輸送した。  
 (3) エクストルーダーの第3ゾーンシリンドー温度が60℃になるように調節し、3.5mmの押出孔が17力所開いたノズルから、約22kg/時間の速度で押出した結果、押出されたマルチトールベレットの温度は88℃であり、その水分は3.7%であった。

50 【0047】 上記(1)～(3)の実験を連続12時間継続

して行ったが、マルチトールスラリーが第1ゾーンに供給された後第3ゾーンの押出しノズルから排出されるまでの、エクストルーダー内での平均滞留時間は約1.9分間であり、得られたマルチトールペレットは、表面のペトつきが無く、手で曲げることにより簡単に折れる程度の可塑性の無い、扱い易い性質を持ったものであった。このようにして得られたマルチトールペレットを国際公開WO 92/00309号公報の実施例-1に記載の方法により乾燥、粉碎した結果、無水結晶マルチトールを含有するマルチトール含蜜結晶が得られ、その性質は、従来法により得られたマルチトール含蜜結晶と変わり無く、優れたものであった。

## 【0048】【実験例-2】

【0049】(1) ソルビトール1.2%、マルチトール94.0%、D P (重号度)  $\geq 3$  の糖アルコール4.8%からなる固形分組成を有する濃度94.7%のマルチトール水溶液を、22kg/時間の速度で食品用二軸回転スクリュウ式エクストルーダー [(株)日本製鋼所製、TEX 38 FSS-20 AW-V] の第1ゾーンに供給し、温度80°Cにて毎分60回転で混練しながら、第2ゾーンに輸送した。

(2) エクストルーダーの第2ゾーンのシリンダーが60°Cになるように調節し、実施例-2で得られたマルチトールスラリーを4kg/時間の速度で供給し、混練しながらマルチトールマグマを形成させ、第3ゾーンに輸送した。

(3) エクストルーダーの第3ゾーンのシリンダーが40°Cになるように冷却し、4mmの押出孔が12カ所開いたノズルから、約26kg/時間の速度で押出した結

果、押出されたマルチトールペレットの温度は69°Cであり、その水分は4.0%であった。

【0050】上記(1)～(3)の実験を連続100時間継続して行ったが、マルチトール水溶液が第1ゾーンに供給された後第3ゾーンの押出しノズルから排出されるまでの、エクストルーダー内での平均滞留時間は約1.7分間であり、得られたマルチトールペレットは、表面のペトつきが無く、手で曲げることにより簡単に折れる程度の可塑性の無い、扱い易い性質を持ったものであった。このようにして得られたマルチトールペレットを乾燥、粉碎した結果、無水結晶マルチトールを含有するマルチトール含蜜結晶が得られ、その性質は、従来法により得られたマルチトール含蜜結晶と変わり無く、優れたものであった。

## 【0051】

## 【発明の効果】

【0052】本発明を実施することにより、種結晶を用いずに、極めて短時間のうちに、且つ、再現性よく、しかも連続的に、必要な時に必要な数のマルチトール結晶を発生させることが可能になり、これによって形成されるマルチトールスラリーをそのまま結晶化して無水結晶マルチトール製品またはそれを含むマルチトール含蜜結晶製品とすることが可能になる。また、本発明により得られたマルチトールスラリーを従来工程の種結晶として用いることにより、従来の工程のように長い工程を経由してやっと得られた無水結晶マルチトール又はそれを含有する含蜜結晶の粉末の一部を再度結晶化工程に戻すこと無く、無水結晶マルチトール又はそれを含有する含蜜結晶を効率良く製造することが可能になる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年10月8日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0021】本発明を実施する際の温度は、本発明の好ましい実施態様においては90～120°Cとすることが好ましく、95～115°Cとすることが更に好ましいが、この範囲を外れた場合、例えば、90°C未満の場合には、マルチトール結晶を発生させるための攪拌の際に、マルチトール水溶液や形成初期のスラリーの粘度が高くなり、攪拌するために大きな力が必要になることが多いことや、発生するマルチトール結晶の数が多くなり過ぎることがあるので好ましくなく、一方、温度が120°Cを超えて実施された場合にも、マルチトール結晶の発生数が少ないとことや、マルチトール水溶液に分解等による色が着くことがある等の理由から好ましくない。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0022】本発明を実施するうえで、容器内へのマルチトール水溶液の本発明の好ましい実施態様における導入速度は、S V = 0.4～8.0であり、これと同時に、導入速度に相当する重量のマルチトールスラリーが連続的に容器外に排出されるが、更に好ましい導入速度は、S V = 0.5～6.0である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0024】本発明において、マルチトールの種結晶を発生させる具体的な方法は前記第一の本発明に記載した

通り、容器中に導入したマルチトール水溶液を強く攪拌して系に刺激を与えることであり、攪拌方法には制約が無く公知のポンプ等での移動運動による攪拌、公知の攪拌翼等での攪拌などを採用できるが、その攪拌の強さは、容器の大きさによって選択する必要があり、本発明の好ましい実施態様において周速度で表した場合に、有利に採用できるのは、100m／分以上である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】本発明の実施により得られたマルチトールスラリーを、公知の回分式または連続式のマルチトール結晶化工程中で添加した後は、結晶を成長させ、分蜜して無水結晶マルチトールを得ることもできるし、全体をペレット状やブロック状に固化して無水結晶マルチトールを含有する含蜜結晶とすることも自由である。